



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C08J 3/24, C08G 73/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/39197</p> <p>(43) 国際公開日 2000年7月6日(06.07.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/07330</p> <p>(22) 国際出願日 1999年12月27日(27.12.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/369972 1998年12月25日(25.12.98) JP 特願平10/369974 1998年12月25日(25.12.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INCORPORATED)[JP/JP] 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 町田勝彦(MACHIDA, Katsuhiko)[JP/JP] 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西2-4-1 C-32-102 Chiba, (JP) 府川 進(FUKAWA, Susumu)[JP/JP] 〒254-0802 神奈川県平塚市札幌町9-18 Kanagawa, (JP) 藤森慈子(FUJIMORI, Yasuko)[JP/JP] 〒299-0124 千葉県市原市有秋台東3-2 Chiba, (JP) 小川伸二(OGAWA, Shinji)[JP/JP] 〒222-0031 神奈川県横浜市港北区太尾町1311-1-106 Kanagawa, (JP)</p>		<p>加藤敏雄(KATO, Toshio)[JP/JP] 〒333-0866 埼玉県川口市芝5105-9 Saitama, (JP) 助川 誠(SUKEGAWA, Makoto)[JP/JP] 〒227-0067 神奈川県横浜市青葉区松風台27-16 Kanagawa, (JP) 入里義広(IRIZATO, Yoshihiro)[JP/JP] 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西2-4-1 D-1-101 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 金田錫之, 外(KANEDA, Nobuyuki et al.) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: PROCESS AND APPARATUS FOR CONTINUOUS PRODUCTION OF CROSSLINKED POLYMER</p> <p>(54)発明の名称 架橋ポリマーの連続式製造方法及び製造装置</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>A process for the continuous production of a crosslinked polymer, characterized by comprising a step in which a liquid uncrosslinked polymer introduced through one injection channel (line A) is continuously mixed with a liquid crosslinking agent introduced through another injection channel (line B) in a mixing part (M) at the junction to continuously crosslink the polymer and a step in which the crosslinked polymer as a product of the crosslinking reaction is continuously discharged and recovered through a discharge channel (line C); and a production apparatus which has the constitution described above. By the process and apparatus, a crosslinked polymer having high water absorption can be continuously produced at high efficiency.</p>		

一方の注入流路（ラインA）から注入した液状の未架橋ポリマーと、他方の注入流路（ラインB）から注入した液状の架橋剤とを、合流混合部位（M）において連続的に混合し、連続的に架橋反応せしめ、送出流路（ラインC）から連続的に架橋反応生成物である架橋ポリマーを送出回収する工程を含むことを特徴とする架橋ポリマーの連続式製造方法、及びそのような構成を有する製造装置が開示される。この製造方法及び製造装置によれば、高い生産性で、高い吸水量を発現する架橋ポリマーを連続的に製造することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TT	タンザニア
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CF	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウエー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KR	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク		韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 架橋ポリマーの連続式製造方法及び製造装置

## 技術分野

- 5      本発明は、架橋ポリマーの連続式製造方法、及びその製造方法を実施する為の架橋ポリマー連続製造装置に関する。ここで、架橋ポリマーは、特に制限されるものではないが、好適な態様として、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂や、その前駆体（中間体）でもある架橋ポリコハク酸イミドを例示することができる。

- 10     本発明に係る架橋ポリマーの製造方法や製造装置は、例えば、製造工程の容積効率に優れ、製造が連続的である点で優れ、高い生産性で架橋ポリマーを提供することができる。

- 15     本発明の典型的な一態様である、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂や架橋ポリコハク酸イミドの製造方法や製造装置により、分解性および／又は生分解性を有する吸水性樹脂等を高い生産性で提供できるのみならず、顕著に吸水性に優れた吸水性樹脂を提供することができる。

## 背景技術

本発明の典型的な一態様である架橋ポリアスパラギン酸系樹脂や架橋ポリコハク酸イミドの製造装置や製造方法に関する従来技術について記述する。

- 20     吸水性樹脂は、自重の数十倍から数千倍の水を吸収できる樹脂であり、生理用品、紙おむつ、母乳パット、使い捨て雑巾等の衛生用品、創傷保護用ドレッシング材、医療用アンダーパット、パップ剤等の医療用品、ペット用シート、携帯用トイレ、ゲル芳香剤、ゲル消臭剤、吸汗性繊維、使い捨てカイロ等の生活用品、シャンプー、セット用ジェル剤、保湿剤等のトイレタリー用品、農・園芸用の保
- 25     水材、切り花の延命剤、フローラルフォーム（切り花の固定化材）、育苗用苗床、水耕栽培、植生シート、種子テープ、流体播種、結露防止用農業用シート等の農・園芸用品、食品用トレー用鮮度保持材、ドリップ吸収性シート等の食品包装材、保冷材、生鮮野菜運搬用吸水性シート等の運搬用資材、結露防止用建築材料、土木・建築用のシーリング材、シールド工法の逸泥防止剤、コンクリート混和剤、

ガasket・パッキング等の土木建築資材、光ファイバー等の電子機器のシール材、通信ケーブル用止水材、インクジェット用記録紙等の電気機器関連資材、汚泥の凝固剤、ガソリン、油類の脱水、水分除去剤等の水処理剤、捺染用のり、水膨潤性玩具、人工雪等の幅広い分野に使用されている。また、その薬品徐放性を  
5 利用して、徐放性肥料、徐放性農薬、徐放性薬剤等の用途も期待されている。さらに、その親水性を利用して、湿度調整材、電荷保持性を利用して帯電防止剤等への使用も期待されている。

しかし、従来、前記用途に使用されているのは、主にアクリル酸系の吸水性樹脂である。アクリル酸系の吸水性樹脂は、分解性をほとんど有しないため、使用  
10 後、廃棄された場合に、様々な環境問題の原因となる可能性が指摘されている。

そこで、従来の非分解性樹脂の代替として、近年、生分解性樹脂が注目されており、吸水性樹脂においても生分解性を有する樹脂を使用することが提案されている。その一つとして、ポリアミノ酸を架橋して得られる樹脂が注目されている。ポリアミノ酸系樹脂は、生分解性を有するために地球環境にやさしく、また生体内に吸収されても酵素作用により消化吸収され、しかも生体内での抗原性を示さ  
15 ず、分解生成物も毒性がないことが明らかにされているので、人に対してもやさしい素材である。

このような樹脂の記載例として、ポリーγグルタミン酸にγ線を照射して高吸水能を有する樹脂を製造する方法が報告されている（国岡ら、高分子論文集、  
20 50巻10号、755頁（1993年））。しかし、工業的な観点からは、この技術に用いる60Co照射設備は、放射能の遮断を行うためには大がかりな設備が必要であり、その管理にも十分な配慮が必要であるため現実的ではない。

また、酸性アミノ酸を架橋させてハイドロゲルを得る方法が報告されている  
[Akamatsuら、特公昭52-41309号（米国特許第3948863号）]。さらに架橋アミノ酸樹脂を吸水性ポリマーに用いる報告がされている  
25 [Sikesら、特表平6-506244号（国際特許公開WO92/17525）]。しかし、これらの樹脂は、吸水性や塩水吸水性が十分でなく、実用的ではなかった。

架橋ポリアスパラギン酸を製造する方法の一つに、ポリコハク酸イミド溶液と

架橋剤を用いて架橋ポリコハク酸イミドを製造し、さらにイミド環を加水分解して架橋ポリアスパラギン酸を得る方法が開示されている〔特開平7-224163号（米国特許第5461085号）〕。この製造方法は、高い吸水性能と収率が得られる反面、架橋反応を攪拌槽にて行う場合には、架橋反応の進行に伴い、  
5 攪拌槽内で塊状のゲル化が生じ、攪拌不能となったり、反応器内壁への生成物固着等によって、生産性が著しく低いという問題があった。このような塊状のゲル化は、工業的に好ましい態様である連続的な製造の実施を妨げるため、優れた生産性で架橋ポリアスパラギン酸を製造することは困難である。また、装置スケールが増大する程、より大きな体積を有する塊状ゲルが生成してしまうため、装置  
10 設計も非常に困難であった。

こうした問題を解決するため、系内にポリコハク酸イミドに対しての貧溶媒を添加して、架橋を行う方法も開示されている〔特開平9-169840号〕。この方法によれば、塊状のゲル化を防止でき、かつ、連続的な製造も可能になると  
15 いう利点はあるものの、場合により、少なくとも以下の問題（1）～（5）があった。

（1） 貧溶媒の使用量が多いと、架橋反応が、十分に均一な状態では実施できないため、均一性の良好な状態で実施する場合よりも、吸水性樹脂の性能及び／又は収率が低下する。

（2） 貧溶媒の使用量が多いと、塊状のゲル化は防止できるものの、容積効率は低下してしまう。  
20

（3） 貧溶媒の使用量が多いと、架橋反応物の濃度が低いことに起因して架橋反応進行が遅くなり、架橋反応に長い時間を要するため、大型の装置が必要になる。

（4） 貧溶媒の使用量が少ないと、生成物の粘性が高くなり、攪拌が困難になる。  
25

（5） 貧溶媒の添加量が適切でない場合や、攪拌が不十分な場合には、局所的に塊状のゲル化が生じてしまう。

## 発明の開示

本発明の目的は、上述した従来技術の問題を解決できる架橋ポリマー連続製造方法及び製造装置を提供することである。

ここで、架橋ポリマーは、特に制限されるものではないが、好適な態様として、  
5 架橋ポリアスパラギン酸系樹脂や、その前駆体（中間体）でもある架橋ポリコハク酸イミドを例示することができる。

より詳細には、本発明の目的の一つは、例えば、製造工程の容積効率に優れ、製造が連続的である点で優れ、高い生産性で架橋ポリマーを製造できる架橋ポリマー連続製造方法及び製造装置を提供することである。さらに具体的には、分解  
10 性および／又は生分解性を有する吸水性樹脂等である架橋ポリアスパラギン酸系樹脂やその前駆体（中間体）である架橋ポリコハク酸イミドを高い生産性で製造することができるポリアスパラギン酸系樹脂や架橋ポリコハク酸イミドの製造方法及び製造装置を提供することである。

また、本発明の目的の一つは、ゲル化状態等の幅広い性状の架橋反応生成物の  
15 製造に高い生産性で対応することができ、例えば、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂を、高い生産性で製造することができる製造方法及び製造装置を提供することである。

また、本発明の目的の一つは、顕著に優れた吸水性能を有するポリアスパラギン酸系樹脂等の吸水性樹脂やその前駆体（中間体）である架橋ポリコハク酸イミ  
20 ド等の製造方法及び製造装置を提供することである。

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、高い吸水量を発現する架橋ポリアスパラギン酸系樹脂を製造するに当たり、特定のラインA～Cを利用してその架橋反応を行うことにより、従来、回避される対象であったゲル化状態をも含んで幅広い性状の架橋反応生成物に対応し、優れた生産性で架橋ポリ  
25 アスパラギン酸系樹脂を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、未架橋ポリマーと架橋剤を混合して架橋反応を行う架橋ポリマーの製造方法であって、一方の注入流路（ラインA）から注入した液状の未架橋ポリマーと、他方の注入流路（ラインB）から注入した液状の架橋剤とを、合流混合部位（M）において連続的に混合し、連続的に架橋反応せしめ、送出流

路（ラインC）から連続的に架橋反応生成物である架橋ポリマーを送出回収する工程を含むことを特徴とする架橋ポリマーの連続式製造方法である。

さらに、本発明は、液状の未架橋ポリマーを注入する注入流路（ラインA）、液状の架橋剤を注入する注入流路（ラインB）、合流混合部位（M）、及び、架橋ポリマーを送出する流路（ラインC）とを含んで構成され、かつ、前記合流混合部位（M）は、注入流路（ラインA）から注入した液状の未架橋ポリマーと、  
5 注入流路（ラインB）から注入した液状の架橋剤とを連続的に混合して、連続的に架橋反応を行なう機能を有し、送出流路（ラインC）は、架橋反応生成物である架橋ポリマーを連続的に送出回収する機能を有するものである架橋ポリマー連続製造装置である。  
10

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の架橋ポリマー連続製造方法及び装置の基本的概念を示すものである。

15

#### 発明を実施するための最良の形態

以下において、本発明の典型的な一態様である架橋ポリアスパラギン酸系樹脂や架橋ポリコハク酸イミドの製造方法及び製造装置について記述するが、これらの記述は、本発明における「架橋ポリマー」を、「架橋ポリアスパラギン酸系樹脂」や「架橋ポリコハク酸イミド」のみに狭く解釈する根拠となるものではない。  
20

#### 〔架橋ポリマー、及び、未架橋ポリマー〕

本発明における架橋ポリマーとは、未架橋ポリマーの少なくとも一部に、架橋剤を反応せしめ、架橋構造を有するポリマーである。この未架橋ポリマーは、親水性ポリマーであることが好ましく、さらに水溶性ポリマーであることが好ましい。また、本発明における未架橋ポリマーは、吸水性ポリマー、及び／又は、吸水性ポリマー前駆体であることが好ましく、未架橋ポリアミノ酸誘導体でもあることが好ましい。ここで「未架橋ポリアミノ酸誘導体」なる語の概念は、未架橋ポリコハク酸イミドを包含する。  
25

本発明における架橋ポリマーは、親水性架橋ポリマーであることが好ましく、

さらに水不溶性ポリマーであることが好ましい。また、本発明における親水性架橋ポリマーは、吸水性ポリマー、及び／又は、吸水性ポリマー前駆体であることが好ましい。ここで「吸水性ポリマー前駆体」なる語の概念は、架橋ポリコハク酸イミドを包含し、「吸水性ポリマー」なる語の概念は、架橋ポリアスパラギン

5 酸を包含する。

また、本発明における架橋ポリマーは、架橋ポリアミノ酸誘導体であることが好ましい。ここで「架橋ポリアミノ酸誘導体」なる語の概念は、架橋ポリコハク酸イミドや架橋ポリアスパラギン酸を包含する。

すなわち、本発明の架橋ポリマーの好ましい態様として、例えば、架橋ポリア  
10 スパラギン酸系樹脂、架橋ポリコハク酸イミド等が挙げられ、未架橋ポリマーの好ましい態様としては、例えば、ポリコハク酸イミド等が挙げられる。

[架橋ポリアスパラギン酸系樹脂]

本発明における架橋ポリマーの具体例である架橋ポリアスパラギン酸系樹脂について記述する。架橋ポリアスパラギン酸系樹脂は、その構造上から、大きく分  
15 けると、主鎖基本骨格部分、側鎖部分、架橋部分からなる。以下、これらを(1)～(3)に説明する。

(1) 架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の主鎖基本骨格の構造

本発明において製造される架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の主鎖基本骨格の繰  
り返し単位は、アスパラギン酸残基単独で構成されてもよいし、アスパラギン酸  
20 とアスパラギン酸以外のアミノ酸との共重合体であっても構わない。なお本発明では、結合の様式に関わらず、ポリマー中のアスパラギン酸からなる繰返し単位部分を「アスパラギン酸残基」と呼ぶ。

アスパラギン酸以外のアミノ酸の具体例としては、例えば、アスパラギン酸を除く19種類の必須アミノ酸、L-オルニチン、一連の $\alpha$ -アミノ酸、 $\beta$ -アラ  
25 ニン、 $\gamma$ -アミノ酪酸、中性アミノ酸、酸性アミノ酸、酸性アミノ酸の $\omega$ -エステル、塩基性アミノ酸、塩基性アミノ酸のN置換体、アスパラギン酸-L-フェニルアラニン2量体(アスパルテム)等のアミノ酸及びアミノ酸誘導体、L-システイン酸等のアミノスルホン酸等を挙げることができる。 $\alpha$ -アミノ酸は、光学活性体(L体、D体)であっても、ラセミ体であってもよい。



共重合体である場合は、ブロック・コポリマー、ランダム・コポリマー、グラフト・コポリマーの何れでも構わない。

アスパラギン酸残基から成る繰り返し単位は、特に限定されないが、分子を構成する繰り返し単位の総数を基準として、1mol%以上が好ましく、10mol%以上がより好ましい。

架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の主鎖基本骨格の繰り返し単位としては、高い吸水能を有するという点から、アスパラギン酸残基単独、又は、グルタミン酸若しくはリジンとの共重合体から構成されることが好ましく、工業的生産の点から、前記繰り返し単位がアスパラギン酸残基単独からなることが特に好ましい。

10 ポリアスパラギン酸の主鎖基本骨格は、主鎖中のアミド結合が、 $\alpha$ 結合である場合と、 $\beta$ 結合である場合がある。ポリアスパラギン酸及びその共重合体の場合は、アスパラギン酸もしくは共重合体単位のアミノ基等と、アスパラギン酸の $\alpha$ 位のカルボキシル基と結合した場合が $\alpha$ 結合であり、アスパラギン酸の $\beta$ 位のカルボキシル基と結合した場合が $\beta$ 結合である。このポリアスパラギン酸の場合の  
15  $\alpha$ 結合と $\beta$ 結合は、通常、混在して存在する。本発明では、その結合様式は特に限定されない。

ポリマーの側鎖基及び架橋基は、基本的にポリアスパラギン酸のカルボキシル基が置換されたカルボン酸誘導体である。その詳細を以下に説明する。

## (2) 架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の側鎖の構造

20 架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の側鎖は、架橋ポリコハク酸イミドのイミド環を加水分解により開環した構造を有し、この加水分解により生成したカルボキシル基を含む。また、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂は、他の置換基を有する側鎖を含んでいてもよい。他の置換基としては、特に限定されないが、例えば、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、  
25 アルキル基、アリール基、アラルキル基等を一個以上含むペンダント基が挙げられる。また、ペンダント基は、特定の置換基を持たないアルキル基、アラルキル基、アリール基であってもよい。これらのペンダント基は、好ましくは、ポリアスパラギン酸残基とアミド結合、エステル結合、チオエステル結合等で結合したものである。

加水分解により生成したカルボキシル基は、フリーの状態でも塩を形成していてもよい。塩を形成するイオンの具体例としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等の金属イオン；アンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、5 テトラペンチルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、ブチルトリメチルアンモニウム、ペンチルトリメチルアンモニウム、ヘキシルトリメチルアンモニウム、シクロヘキシルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、トリエチルプロピルアンモニウム、トリエチルブチルアンモニウム、トリエチルペンチルアンモニウム、10 トリエチルヘキシルアンモニウム、シクロヘキシルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウムイオン等のアンモニウムイオン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリペンタノールアミン、トリ15 ヘキサノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、エチルメチルアミン、メチルプロピルアミン、ブチルメチルアミン、メチルペンチルアミン、メチルヘキシルアミン、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、オ20 クチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン等のアミンイオン等を挙げることができる。

これらの中では、イオンの原子量又は分子量が大きくなると相対的に単量体単位あたりの分子量が大きくなり、単位重量当たりの吸水量が小さくなるので、イオンの分子量は小さい方が好ましい。また、人の肌等に触れる可能性がある場合25 は、毒性が無いか、又は、毒性が低い方が好ましい。これらの点から、ナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム、トリエタノールアミンを用いることが好ましく、ナトリウム、カリウムを用いることが、特に好ましい。

### (3) 架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の架橋部分の構造

架橋ポリアスパラギン酸系樹脂中の架橋部分は、その分子構造について特に限

定されない。架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の架橋部分は、ポリマー主鎖基本骨格との「結合部分」と、それらを橋架けする「連結部分」に分けて理解することができる。

- 架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の架橋部分の「結合部分」は、特に限定されない。その具体例としては、例えば、アミド結合、エステル結合、チオエステル結合から成る構造を挙げることができる。これらは単独でもよいし、複数の構造が混在していても構わない。

- 一方、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の架橋部分の「連結部分」は特に限定されない。連結部分は、無置換のものでも、置換基により置換したものでもよい。
- この置換基としては、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアルキル基、炭素原子数3から8のシクロアルキル基、アラルキル基、置換していてもよいフェニル基、置換していてもよいナフチル基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアルコキシ基、アラルキルオキシ基、フェニルチオ基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアルキルチオ基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアルキルアミノ基、各アルキル基が炭素原子数1から18の分岐していてもよいジアルキルアミノ基、各アルキル基が炭素原子数1から18の分岐していてもよいトリアルキルアンモニウム基、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシ基、スルホン酸基並びにホスホン酸基及びこれらの塩、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基等が挙げられる。
- 例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル等のアルキル基、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等のシクロアルキル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェニルブチル等のアラルキル基、フェニル、トリル、キシリル、クロロフェニル、ビフェニル等のフェニル基、ナフチル、メチルナフチル等のナフチル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、トリデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペンタデシルオ

キシ、ヘキサデシルオキシ、ヘプチルデシルオキシ、オクチルデシルオキシ等のアルコキシ基、フェノキシ、ベンジルオキシ、トリルオキシ等のアラルキルオキシ基、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオ、ペンチルチオ、ヘキシルチオ、ヘプチルチオ、オクチルチオ、ノニルチオ、デシルチオ、ウンデシルチオ、ドデシルチオ、トリデシルチオ、テトラデシルチオ、ペンタデシルチオ、ヘキサデシルチオ、ヘプチルデシルチオ、オクチルデシルチオ等のアルキルチオ基、フェニルチオ基、ベンジルチオ、トリルチオ等のアラルキルチオ基、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、ペンチルアミノ、ヘキシルアミノ、ヘプチルアミノ、オクチルアミノ、ノニルアミノ、デシルアミノ、ウンデシルアミノ、ドデシルアミノ、トリデシルアミノ、テトラデシルアミノ、ペンタデシルアミノ、ヘキサデシルアミノ、ヘプチルデシルアミノ、オクチルデシルアミノ等のアルキルアミノ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジペンチルアミノ、ジヘキシルアミノ、ジヘプチルアミノ、ジオクチルアミノ、ジノニルアミノ、ジデシルアミノ、ジウンデシルアミノ、ジドデシルアミノ、ジトリデシルアミノ、ジテトラデシルアミノ、ジペンタデシルアミノ、ジヘキサデシルアミノ、ジヘプチルデシルアミノ、ジオクチルデシルアミノ、エチルメチルアミノ、メチルプロピルアミノ等のジアルキルアミノ基、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、トリペンチルアンモニウム、トリヘキシルアンモニウム、トリヘプチルアンモニウム、トリオクチルアンモニウム、トリノニルアンモニウム、トリデシルアンモニウム、トリウンデシルアンモニウム、トリドデシルアンモニウム、トリテトラデシルアンモニウム、トリペンタデシルアンモニウム、トリヘキサデシルアンモニウム、トリヘプチルデシルアンモニウム、トリオクチルデシルアンモニウム、ジメチルエチルアンモニウム、ジメチルベンジルアンモニウム、メチルジベンジルアンモニウム等のトリアルキルアンモニウム基、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシ基、又は、スルホン酸基、又はホスホン酸基及びこれらの塩、メチルオキシカルボニル、エチルオキシカルボニル、プロピルオキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、ヘプチルオキシカルボニル、オクチル

オキシカルボニル、ノニルオキシカルボニル、デシルオキシカルボニル、ウンデシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、トリデシルオキシカルボニル、テトラデシルオキシカルボニル、ペンタデシルオキシカルボニル、ヘキサデシルオキシカルボニル、ヘプタデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル等のアルキルオキシカルボニル基、メチルカルボニルオキシ、エチルカルボニルオキシ、プロピルカルボニルオキシ、ブチルカルボニルオキシ、ペンチルカルボニルオキシ、ヘキシルカルボニルオキシ、ヘプチルカルボニルオキシ、オクチルカルボニルオキシ、ノニルカルボニルオキシ、デシルカルボニルオキシ、ウンデシルカルボニルオキシ、ドデシルカルボニルオキシ、トリデシルカルボニルオキシ、テトラデシルカルボニルオキシ、ペンタデシルカルボニルオキシ、ヘキサデシルカルボニルオキシ、ヘプタデシルカルボニルオキシ、オクタデシルカルボニルオキシ等のアルキルカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

これらの中から分子量が大きいものを選択すると、架橋部分の分子量が大きくなり、相対的に繰り返し単位当たりの分子量が大きくなり、単位重量当たりの吸水量が小さくなるので、分子量が小さいものを選択する方が好ましい。また、一般的に製造工程が複雑でないものを選択することも好ましい。例えば、無置換のもの、又は、置換基（例えば、メチル、エチル、メトキシ、メチルオキシカルボニル及び／又はメチルカルボニルオキシ基；並びに／又は水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシ基、スルホン酸基及び／又はホスホン酸基及び又はこれらの塩等）により置換されたものが好ましい。

さらに、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂を保水材の用途に使用する場合は、樹脂分子内に極性基が存在することが好ましいので、架橋部分は、無置換の状態で極性基を含むもの、又は、極性基を含む置換基（例えば、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシ基、スルホン酸基及びホスホン酸基並びに／又はこれらの塩）により置換されたものが特に好ましい。

#### [架橋ポリコハク酸イミド]

本発明において架橋ポリコハク酸イミドは、好ましくは、前記架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の基本骨格に対応した構造、及び／又は、前記架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の基本骨格に対応した前駆体構造、を有する共重合体である。

### [ポリコハク酸イミド]

本発明で使用するポリコハク酸イミドは、線状構造であっても、分岐状構造を有するものであっても構わない。

また、ポリコハク酸イミドは、前記架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の主鎖基本骨格に対応した構造、及び／又は、前記架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の主鎖基本骨格に対応した前駆体構造、を有する共重合体であっても構わない。

また、本発明に使用するポリコハク酸イミドの製造方法は、特に限定されない。その具体例として、例えば、P. Neriら (Journal of Medicinal Chemistry、1973年16巻8号) 等に記載の方法を挙げることができる。ポリコハク酸イミドの重量平均分子量は、特に限定されないが、通常、重量平均分子量の高い方が、吸水材、保水材としての能力が高くなる。重量平均分子量は、一般的に、3万以上、好ましくは5万以上、より好ましくは7万以上、特に好ましくは8万以上、最も好ましくは9万以上である。使用するポリコハク酸イミドは、不純物（例えば酸性触媒等）の含有量が少ないことが好ましく、不純物の含有量が0重量%であることがより好ましい。

### [架橋剤]

本発明において使用する架橋剤は、未架橋ポリマーの少なくとも一部と反応し、架橋構造を生成させる多官能性化合物であれば、特に限定されない。例えば、未架橋ポリマーがポリコハク酸イミドである場合には、少なくとも一部のイミド環部分と反応する多官能性化合物を、架橋剤として使用する。

例えば、ポリアミン、ポリチオール等の多官能性化合物を挙げることができる。その具体例としては、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、テトラデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、1-アミノ-2, 2-ビス(アミノメチル)ブタン、テトラアミノメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪族ポリアミン、ノルボルネンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、イソホロンジ

- アミン等の脂環式ポリアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族ポリアミン、塩基性アミノ酸もしくはそれらのエステル類、シスタミン等のモノアミノ化合物の分子1個又はそれ以上が1個又はそれ以上のジスルフィド結合により結合した化合物及びその誘導体等のポリアミン、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、ペンタエリスリチオール等の脂肪族ポリチオール、シクロヘキサンジチオール等の脂環式ポリチオール、キシリレンジチオール、ベンゼンジチオール、トルエンジチオール等の芳香族ポリチオール、トリメチロールプロパントリス（チオグリコレート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）ペンタエリスリトールテトラキス（チオグリコレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）ポリチオール等のエステル類が挙げられる。また、リジン、シスチン、オルニチンに代表されるタンパク質構成アミノ酸又はそれらの塩又はエステル類が挙げられる。
- 15 これらの中では、臭気が小さく、ポリコハク酸イミドのイミド環との反応性が高い、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、リジン、オルニチン、シスタミンが好ましい。

〔液状の未架橋ポリマー〕

- 20 本発明における液状の未架橋ポリマーとしては、（1）未架橋ポリマーの少なくとも一部を溶媒に溶解させた溶液、（2）未架橋ポリマーを溶媒に分散させた分散液、（3）未架橋ポリマーの融点以上にある溶融液、が好ましく用いられる。
- これらの液の未架橋ポリマー濃度は、特に限定されないが、通常、好ましくは1～100重量%、より好ましくは5～80重量%、特に好ましくは10～60重量%、最も好ましくは15～50重量%である。これらの範囲において、液状の架橋剤との混合性を考慮した濃度に調整し、未架橋ポリマーを用いることが好ましい。なお、ここで100重量%とは、融点以上にある液体状態の未架橋ポリマーを、そのまま溶媒等で希釈することなく使用することである。
- 25

本発明では、液状の未架橋ポリマーを製造する装置は特に限定されない。例え

ば、液状の未架橋ポリマーを製造する装置としては、攪拌槽、混練装置、単軸又は二軸混練機等、を使用することができる。

(1) 未架橋ポリマーの少なくとも一部を溶媒に溶解させた溶液

5 未架橋ポリマーの少なくとも一部を溶媒に溶解させた溶液は、未架橋ポリマーに対する良溶媒、又は、未架橋ポリマーに対する良溶媒と貧溶媒、を用いて得ることができる。ここで使用する「良溶媒」なる語の概念は、未架橋ポリマーを実質的に完全に溶解できる溶媒を包含する。また、「貧溶媒」なる語の概念は、未架橋ポリマーを、実質的に完全には溶解できない溶媒を包含する。

10 本発明において使用する溶媒は、特に限定されない。貧溶媒を併用する場合には、通常、良溶媒、貧溶媒とが均一相となるものが好ましい。また、一般的には、使用する架橋剤を、実質的に溶解できる溶媒を用いることが好ましい。例えば、親水性の高い架橋剤を使用する場合は、極性が高い溶媒を用いることが好ましく、逆に、疎水性の高い架橋剤を使用する場合は、極性の低い溶媒を用いることが好ましい。

15 溶媒は、一般に、良溶媒のみを用いることが好ましい。良溶媒と貧溶媒を併用する場合、その混合比は、特に限定されないが、未架橋ポリマーの架橋反応の均一性が、過度に損なわれないようにする。本発明では、架橋反応の均一性の点で、未架橋ポリマーが溶媒に溶解した均一溶液であることが特に好ましい。

(2) 未架橋ポリマーを溶媒に分散させた分散液

20 未架橋ポリマーを溶媒に分散させた分散液として用いる場合には、均一溶液に可能な限り近い状態とすることが好ましい。

分散液とする際に用いる溶媒は、未架橋ポリマーに対する、良溶媒と貧溶媒の混合溶媒、又は、貧溶媒である。

25 分散状態となっている場合における、未架橋ポリマーの粒子サイズ（平均粒子直径）は、可能な限り小さい方が、より均一な架橋反応が行えるので好ましい。ここで、乾燥状態における未架橋ポリマーの粒子サイズを基準にすると、その粒子サイズは、好ましくは、 $400\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $200\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは、 $100\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは、 $10\mu\text{m}$ 以下とする。未架橋ポリマーの粒子が適度に小さければ、架橋反応の不均一性が軽減でき、収率



低下や性能低下を防止できる。

未架橋ポリマーの粒子サイズの調整は、乾式及び／又は湿式の粉碎装置を用いて、連続式あるいは回分式操作で行うことができる。分級が必要な場合には、乾式及び／又は湿式の分級装置を用いて、連続式あるいは回分式操作で行ってもよい。また、粉碎機構と分級機構を併せ持った装置を用いてもよい。

なお、未架橋ポリマーの粒子サイズが過度に小さすぎて操作に困難が生じる場合には、自足造粒系及び／又は強製造粒系の造粒操作を行っても構わない。

未架橋ポリマー粒子サイズ（平均粒子直径）を把握する方法としては、例えば、標準ふるいを用いた測定方法がある。標準ふるいを、例えば、機械式振とう機とともに使用し、乾式又は湿式でふるい分けを行い、粒径分布の測定や、最大粒子直径の規定を行なうことができる。

また、未架橋ポリマー粒子サイズ（平均粒子直径）を把握する他の方法としては、レーザー回折・散乱法による測定方法がある。この方法では、通常、未架橋ポリマーに対しての貧溶媒中で、未架橋ポリマーを分散させ、レーザー回折・散乱法により粒径分布を測定することができる。

### (3) 未架橋ポリマーの融点以上にある熔融液

本発明では、未架橋ポリマーが融点を有する場合には、融点以上の温度条件下として得た熔融液を、液状の未架橋ポリマーとして用いても構わない。

#### [液状の未架橋ポリマーの具体例]

本発明における液状の未架橋ポリマーの具体例として、ポリコハク酸イミドについて記述する。

本発明では、液状のポリコハク酸イミドとして、ポリコハク酸イミドの少なくとも一部が溶媒に溶解した溶液、あるいは、ポリコハク酸イミドが溶媒に分散した分散液、を調製することが好ましい。溶媒は、ポリコハク酸イミドにとっての良溶媒、及び／又は、貧溶媒である。良溶媒の具体例としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、等を挙げることができる。これらの中では、ポリコハク酸イミドの溶解性が高い、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド

が特に好ましい。これらの溶媒は、単独でも、2種以上を混合して用いても構わない。一方、貧溶媒の具体例としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等の

5 アルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコール類、メチルグリコソルブ、エチルグリコソルブ等のグリコソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、石油エーテル、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オ

10 クタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、デカリン、ジフェニルエーテル、アニソール、クレゾール、等がある。これらの中では、比較的沸点が低く、溶剤回収が容易である点から、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトンが特に好ましい。これらの溶媒は、単独でも、2種以上を混合して用いても構わない。なお、これら貧溶媒

15 は、架橋反応の進行を調整する（例えば、反応の進行を遅くする、等）目的にも用いることができる。

ポリコハク酸イミドの少なくとも一部が溶媒に溶解した溶液を調製する場合に

は、一般に、前記良溶媒のみを用いることが好ましい。良溶媒と貧溶媒を併用する

場合、その混合比は、特に限定されないが、ポリコハク酸イミドの架橋反応の

20 均一性が、過度に損なわれないようにする。

具体的な目安としては、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂としての吸水性能や収率を、目的とする所定値に設定できる範囲内で、良溶媒に貧溶媒を混合する。貧溶媒を多くすれば、貧溶媒の効果が発現し、ポリコハク酸イミドが分散状態となり、架橋反応後に生成物がゲル状となることは防止できるが、通常、架橋反応の

25 進行が遅くなるため、大型の反応装置が必要になる。一方、貧溶媒を少なくすれば、又は、貧溶媒を用いなければ、良溶媒の効果が発現し、ポリコハク酸イミドが十分に均一性を有する状態が得られる。また、一般に、貧溶媒を少なくすれば、又は、貧溶媒を用いなければ、溶媒回収に要するエネルギーが低減できる。

液状のポリコハク酸イミドの形態は、均一溶液であることが好ましい。一方、

分散状態の場合には、均一溶液に可能な限り近い状態とすることが好ましい。分散状態となっている場合における、ポリコハク酸イミドの粒子サイズ（平均粒子直径）は、可能な限り小さい方が、より均一な架橋反応が行えるので好ましい。

- ここで、乾燥状態におけるポリコハク酸イミドの粒子サイズを基準にすると、その粒子サイズは、好ましくは、 $400\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $200\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは、 $100\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは、 $10\mu\text{m}$ 以下とする。ポリコハク酸イミドの粒子が適度に小さければ、架橋反応の不均一性が軽減でき、収率低下や性能低下を防止できる。

- ポリコハク酸イミドの粒子サイズの調整は、乾式及び／又は湿式の粉碎装置を用いて、連続式あるいは回分式操作で行うことができる。分級が必要な場合には、乾式及び／又は湿式の分級装置を用いて、連続式あるいは回分式操作で行ってもよい。また、粉碎機構と分級機構を併せ持った装置を用いてもよい。

なお、ポリコハク酸イミドの粒子サイズが過度に小さすぎて操作に困難が生じる場合には、自足造粒系及び／又は強製造粒系の造粒操作を行っても構わない。

- ポリコハク酸イミド粒子サイズ（平均粒子直径）を把握する方法としては、例えば、標準ふるいを用いた測定方法がある。標準ふるいを、例えば、機械式振とう機とともに使用し、乾式又は湿式でふるい分けを行い、粒径分布を測定することができる。また、ポリコハク酸イミド粒子サイズ（平均粒子直径）を把握する他の方法としては、レーザー回折・散乱法による測定方法がある。この方法では、通常、ポリコハク酸イミドに対しての貧溶媒中で、ポリコハク酸イミドを分散させ、レーザー回折・散乱法により粒径分布を測定することができる。

- 架橋反応が進行する時点のポリコハク酸イミドを含む反応物中における、ポリコハク酸イミドの濃度は、特に限定されないが、通常、好ましくは、 $1\sim 80$ 重量%、より好ましくは、 $5\sim 60$ 重量%、さらに好ましくは、 $10\sim 50$ 重量%、特に好ましくは、 $15\sim 40$ 重量%とする。これらの範囲において、液状の架橋剤との混合性を考慮した濃度に調整し、ポリコハク酸イミドを用いることが好ましい。

#### [液状の架橋剤]

本発明では、前記の液状未架橋ポリマーとの良好な混合状態を得るために、架

橋剤は、液状として用いることが好ましい。

本発明における液状の架橋剤としては、（１）架橋剤の少なくとも一部を溶媒に溶解させた溶液、（２）架橋剤を溶媒に分散させた分散液、（３）架橋剤の融点以上にある熔融液、が好ましく用いられる。

- 5 液状の架橋剤中における、架橋剤の濃度は、特に限定されるものではないが、通常、好ましくは、０．１～１００重量％、より好ましくは、１～９０重量％、さらに好ましくは、１０～８５重量％、特に好ましくは、１５～８０重量％である。これらの範囲において、架橋剤の反応性や、液状の未架橋ポリマーとの混合性を考慮した濃度に調整し、架橋剤を用いることが好ましい。なお、ここで１０
- 10 ０重量％とは、融点以上にある液体状態の架橋剤を、そのまま溶媒等で希釈することなく使用することである。

本発明では、液状の架橋剤を製造する装置は特に限定されない。例えば、液状の架橋剤を製造する装置としては、攪拌槽、混練装置、単軸又は二軸混練機等、を使用することができる。

- 15 （１）架橋剤の少なくとも一部を溶媒に溶解させた溶液

- 架橋剤の少なくとも一部を溶媒に溶解させた溶液は、架橋剤に対する良溶媒、又は、架橋剤に対する良溶媒と貧溶媒、を用いて得ることができる。ここで使用する「良溶媒」なる語の概念は、架橋剤を実質的に完全に溶解できる溶媒を包含する。また、「貧溶媒」なる語の概念は、架橋剤を、実質的に完全には溶解できない溶媒を包含する。使用する溶媒は特に限定されないが、一般的には、未架橋
- 20 ポリマー（例えば、ポリコハク酸イミド等）に用いる溶媒と同じでもよい。また、例えば、前記のポリコハク酸イミドに対する良溶媒、及び、貧溶媒として例示した溶媒群から選択される少なくとも一つ以上の溶媒を用いても構わない。なお、未架橋ポリマーに対する良溶媒及び／又は貧溶媒と、架橋剤に対する良溶媒及び
- 25 ／又は貧溶媒は、必ずしも一致するものとは限定されない。本発明において使用する溶媒は、特に限定されない。

ただし、一般に、溶媒として良溶媒のみを用いることが好ましい。良溶媒と貧溶媒を併用する場合、通常、良溶媒、貧溶媒とが均一相となるものが好ましい。その混合比は、特に限定されないが、未架橋ポリマーの架橋反応の均一性が、過

度に損なわれないようにする。

また、本発明では、架橋反応の均一性の点で、架橋剤が溶媒に溶解した均一溶液を用いることが特に好ましい。

### (2) 架橋剤を溶媒に分散させた分散液

- 5 架橋剤を溶媒に分散させた分散液として用いる場合には、均一溶液に可能な限り近い状態とすることが好ましい。

分散液とする際に用いる溶媒は、架橋剤に対する、良溶媒と貧溶媒の混合溶媒、又は、貧溶媒である。

- 10 分散状態となっている場合における、架橋剤の粒子サイズ（平均粒子直径）は、可能な限り小さい方が、より均一な架橋反応が行えるので好ましい。ここで、乾燥状態における架橋剤の粒子サイズを基準にすると、その粒子サイズは、好ましくは400 $\mu$ m以下、より好ましくは200 $\mu$ m以下、特に好ましくは100 $\mu$ m以下、最も好ましくは10 $\mu$ m以下である。架橋剤の粒子が適度に小さければ、架橋反応の不均一性が軽減でき、収率低下や性能低下を防止できる。

- 15 架橋剤の粒子サイズの調整は、乾式及び／又は湿式の粉碎装置を用いて、連続式あるいは回分式操作で行うことができる。分級が必要な場合には、乾式及び／又は湿式の分級装置を用いて、連続式あるいは回分式操作で行ってもよい。また、粉碎機構と分級機構を併せ持った装置を用いてもよい。なお、架橋剤の粒子サイズが過度に小さすぎて操作に困難が生じる場合には、自足造粒系及び／又は強制  
20 造粒系の造粒操作を行っても構わない。

- 架橋剤粒子サイズ（平均粒子直径）を把握する方法としては、例えば、標準ふるいを用いた測定方法がある。標準ふるいを、例えば、機械式振とう機とともに使用し、乾式又は湿式でふるい分けを行い、粒径分布を測定することができる。また、架橋剤粒子サイズ（平均粒子直径）を把握する他の方法としては、レー  
25 ザー回折・散乱法による測定方法がある。この方法では、通常、架橋剤に対しての貧溶媒中で、架橋剤を分散させ、レーザー回折・散乱法により粒径分布を測定することができる。

### (3) 架橋剤の融点以上にある溶融液

本発明では、架橋剤が融点を有する場合には、融点以上の温度条件下として得

た熔融液を、液状の架橋剤として用いても構わない。

#### [架橋剤の使用量]

本発明では、架橋剤の使用量は、特に限定されない。架橋ポリマー（例えば、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂等）の用途に応じた性能、性質が発現できる架橋度に対応した架橋剤使用量が、適宜選択される。ここで、架橋度とは、架橋間の距離又は構成単量体単位の数、もしくはポリマー主鎖に対する架橋部分の割合の度合いを表すものと定義する。

架橋剤の量は、一般的には、未架橋ポリマー（例えば、ポリコハク酸イミド等）の単量体単位の総数に対して、好ましくは0.001～80モル%、より好ましくは0.01～30モル%、特に好ましくは0.1～20モル%とする。一般的には、架橋剤の使用量が多すぎると架橋度が高くなりすぎ、例えば、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂等の吸水性を発現する架橋ポリマーの場合には、吸水能が低下する。逆に、架橋剤の使用量が少なすぎると、架橋度が低くなりすぎ、最終的に水溶性となり、例えば、ポリアスパラギン酸系樹脂の場合には、吸水能を示さない部分的にしか架橋されていないポリマーが得られることとなる。

#### [触媒]

架橋反応においては、必要に応じ触媒を使用してもよい。例えば、ポリコハク酸イミドの架橋反応における触媒としては、一般的には、塩基触媒が用いられる。

塩基触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム等の金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の金属酢酸塩、シュウ酸ナトリウム等の金属塩、アンモニア等の無機系塩基試剤；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリペンタノールアミン、トリヘキサノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、エチルメチルアミン、メチルプロピルアミン、ブチルメチルアミン、メチルペンチルアミン、メチルヘキシルアミン、

メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ピリジン、ピコリン、キノリン等のアミン等の有機系塩基試剤が挙げられる。

## 5 [架橋反応装置]

本発明における架橋ポリマー連続製造方法及び装置の基本的概念を、図1に示す。本発明は、一方の注入流路（ラインA）から供給された液状の未架橋ポリマーと、他方の注入流路（ラインB）から供給された液状の架橋剤が、合流混合部位（M）において連続的に混合して、連続的に架橋反応せしめ、流出流路（ラインC）から、連続的に架橋ポリマーを送出回収するプロセスを含んで構成される架橋ポリマーの連続式製造方法である。図1中、矢印は材料の流れの方向を示す。

本発明における合流混合部位（M）には、液状の未架橋ポリマーと、液状の架橋剤とを、連続的に混合する「混合部」と、混合された液状の未架橋ポリマーと、液状の架橋剤とを、連続的に架橋反応せしめる「架橋反応部」を含んで構成される架橋反応装置を用いることが好ましい。この混合部と架橋反応部は、独立の装置で構成されても、非独立の装置で構成されても構わない。ただし、架橋反応は、通常、架橋剤と未架橋ポリマーが接触した時点で実質的に開始する場合もあり、架橋反応部のみで生じるものとは限定されない。

20 以下、混合部及び架橋反応部の詳細を説明する。

### (1) 混合部

本発明における混合部では、液状の未架橋ポリマーと液状の架橋剤を混合し、実質的に均一な混合物を製造する。

25 本発明では、前記混合部として、以下の態様（1-1）～（1-4）のうち少なくとも1つ以上が好ましく用いられる。

（1-1） ラインAとラインBの二つの流路を含む二つ以上の注入流路が合一する構造を含んで構成されるもの。

（1-2） ラインAとラインBの二つの流路を含む二つ以上の注入流路が合一する構造を有する部分と、静止型混合器を有する部分とを含んで構成されるもの。

(1-3) ラインAとラインBの二つの流路を含む二つ以上の注入流路が合一する構造を有する部分と、1つ又は複数の回転攪拌軸を有する混合装置とを含んで構成されるもの。

(1-4) 1つ又は複数の回転攪拌軸を有する混合装置内において、ラインA  
5 とラインBの二つの流路を含む二つ以上の注入流路が合一する構造を含んで構成されるもの。

混合部は、一つであっても、複数であっても構わない。また、複数を使用する場合、直列、及び／又は、並列に使用することができる。複数の混合部を用いる場合には、各混合部間において、未架橋ポリマー、及び／又は、架橋剤を、追加  
10 供給することもできる。

混合部の温度は、5～300℃が好ましく、10～200℃が特に好ましい。混合部の温度が高すぎると、通常、十分な混合状態が得られる前に架橋反応が進行し、架橋度の不均一性が生じて性能及び／又は収率が低下する。また、場合によつては、未架橋ポリマー、及び／又は、架橋剤の変性が生じることがある。逆  
15 に、温度が低すぎると、通常、液状の未架橋ポリマーや液状の架橋剤の粘性が高くなり、混合に時間がかかる場合がある。

混合部の圧力は、特に限定されない。十分な混合が実施できれば、加圧系、常圧系、真空系の何れでも構わない。通常、圧力は、好ましくは200MPa以下、より好ましくは50MPa以下とする。圧力が高すぎると、高耐圧を必要とする  
20 ので、通常、困難な装置設計や、高価な装置が要求される。

混合部における滞留時間は、十分に均一な混合状態が得られる時間に設定すればよい。混合部における滞留時間は、好ましくは0.01秒～10時間、より好ましくは0.05秒～1時間、特に好ましくは0.1秒～30分、最も好ましくは0.5秒～10分である。滞留時間が長すぎると、大型の混合部が必要となり、  
25 装置設計が困難になる。逆に、滞留時間が短すぎると、十分に均一な混合状態が得られない場合がある。

混合に際しては、好ましい混合状態を得るために、諸条件が適宜選択される。具体的には、例えば、反応原料（未架橋ポリマー、架橋剤）濃度、流量（線速）、混合部の温度・圧力、混合部の数、混合部の滞留時間、混合部の管径等の条件が



挙げられる。より具体的には、例えば、液状の未架橋ポリマー（例えば、ポリコハク酸イミド溶液等）が高粘性の場合には、加温して、粘性を低下させてもよい。この場合、架橋反応も同時に促進されることがあるため、架橋度が過度に不均一な状態にならないような条件（例えば、混合部の滞留時間等）を考慮する必要がある。

また、反応性の高い架橋剤を用いる場合には、通常、未架橋ポリマーと架橋剤とを急速混合することによって、均一性の高い状態が実現できる。この場合、通常、混合部の滞留時間は短いほうが好ましい。

本発明の混合部において用いられる、静止型混合器（例えば、Kenics mixer、Sulzer SMX、Sulzer SMV、等）や、1つ又は複数の回転撹拌軸を有する混合装置（例えば、横形二軸式撹拌装置、横形混練式撹拌装置、等）は、特に限定されるものではない。本発明の装置としては、『改訂六版 化学工学便覧』（編者：社団法人 化学工学会、発行所：丸善株式会社、1999年）の『7 撹拌』（421～454頁）、『6 伝熱・蒸発』（343～420頁）、『5 流動』（283～342頁）に記載されている装置を包含する。

## （2）架橋反応部

本発明における架橋反応部では、液状の未架橋ポリマーと液状の架橋剤が混合された実質的に均一な混合物を架橋反応せしめ、架橋ポリマーを製造する。

本発明では、前記架橋反応部として、以下の態様（2-1）～（2-3）のうち少なくとも1つ以上が好ましく用いられる。

（2-1） 単管式管型反応装置、又は、多管式管型反応装置を含んで構成されるもの。

（2-2） 1つ又は複数の回転撹拌軸を有する反応装置を含んで構成されるもの。

（2-3） 単管式管型反応装置、又は、多管式管型反応装置、並びに、1つ又は複数の回転撹拌軸を有する反応装置を含んで構成されるもの。

架橋反応部は、単管式又は多管式の管型反応装置や、1つ又は複数の回転撹拌軸を有する反応装置を用いることができる。例えば、架橋反応部の圧力損失を軽

減するために、多管式反応装置の使用や、ダイス部の形状の調整等を行なってもよい。

また、架橋反応部には、加熱機能及び／又は冷却機能を有していてもよい。具体的には、例えば、熱交換器等が付属した反応装置を用いてもよい。

- 5 架橋反応部の反応器容積は、特に限定されないが、通常、架橋反応部出口における架橋度が、所定の目標値に達する容積となるように、製造量や反応諸条件（反応温度・圧力、流量、架橋剤の反応性等）を考慮して適宜決定される。

架橋反応部の温度は、好ましくは5～300℃、より好ましくは15～200℃、特に好ましくは20～150℃、最も好ましくは30～120℃、である。

- 10 架橋反応部の温度が高すぎると、通常、架橋ポリマーの変性等が生じる虞がある。逆に、温度が低すぎると、通常、架橋反応の進行が遅くなり大型の架橋反応部が要求される。架橋反応部の圧力は、特に限定されない。安定した架橋反応が実施できれば、常圧系でも、減圧系でも構わない。通常、圧力は、好ましくは200 MPa以下、より好ましくは50 MPa以下とする。圧力が高すぎると、高耐圧  
15 を必要とするので、通常、困難な装置設計や、高価な装置が要求される。

- 架橋反応部における滞留時間は、十分に架橋反応が進行する時間に設定すればよい。具体的には、適切な架橋度が得られるように、架橋反応部における滞留時間は、一般的には0.1秒～10時間、好ましくは1秒～1時間、より好ましくは10秒～30分、特に好ましくは30秒～15分、最も好ましくは1分～10  
20 分である。滞留時間が長すぎると、大型の架橋反応部が必要となり、装置設計が困難になる。逆に、滞留時間が短すぎると、十分に架橋反応が進行しない場合がある。

- 本発明において用いられる、管型反応装置は、特に限定されない。また、管型反応装置には、静止型混合器（例えば、Kenics mixer、Sulzer  
25 r SMX、Sulzer SMV、等）を含んでも構わない。

また、本発明において用いられる、1つ又は複数の回転攪拌軸を有する混合装置（例えば、横形二軸式攪拌装置、横形混練式攪拌装置、二軸式押出機等）は、特に限定されるものではない。

本発明の装置としては、『改訂六版 化学工学便覧』（編者：社団法人 化学

工学会、発行所：丸善株式会社、1999年）の『7 攪拌』（421～454頁）、『6 伝熱・蒸発』（343～420頁）、『5 流動』（283～342頁）に記載されている装置を包含する。

### （3）架橋反応装置の材質

- 5 架橋反応装置は、液状の未架橋ポリマー、液状の架橋剤、架橋ポリマーのうち1つ以上が、付着しにくい材質を使用することが好ましい。特に、架橋ポリマー（例えば、架橋ポリコハク酸イミド等）は、通常、高い粘性および付着性を有するため、前記の架橋反応部においては、架橋ポリマーが付着しにくい材質を使用することが重要である。架橋ポリマーが付着しやすい材質を用いると、架橋反応
- 10 装置における圧力損失が過大となる場合や、閉塞を生じる場合がある。一方で、架橋反応装置は、使用する溶媒、架橋剤等による腐食、劣化等が生じにくい材質を使用することが好ましい。

前記のような条件を満足する、好ましい材質としては、例えば、金属類、樹脂類、ゴム類等の使用が挙げられる。

- 15 特に、架橋ポリマーの付着性が高い場合には、例えば、四フッ化樹脂、四一六フッ化樹脂、PFA樹脂、三フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレンーエチレン共重合体、フッ化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂等のフッ素系樹脂、ポリシロキサン、シリコーンゴム等のシリコーン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリエーテルエーテルケトン、メチルペンテン樹脂、フェノール樹脂、天然ゴム、スチレンゴム、ブチルゴム、エチレン・プロピレンゴム、等を用いることが好ましい。これらのうち、耐溶剤性、架橋ポリマー
- 20 に対する低付着性の点で、四フッ化樹脂、四一六フッ化樹脂、PFA樹脂、三フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレンーエチレン共重合体、フッ化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂等のフッ素樹脂、ポリシロキサン、シリコーンゴム等のシリコーン系樹脂が特に好ましい。
- 25

架橋反応装置は、前記材質（例えば、金属類、樹脂類、ゴム類等）から選択される少なくとも1つ以上の材質で構成してもよい。また、必要に応じ、金属（例えば、ステンレス鋼等）を主たる材質に用いて、液状の未架橋ポリマー、液状の架橋剤、又は、架橋ポリマーと接する部分の少なくとも一部に、前記樹脂類及び

／又はゴム類をライニングして使用しても構わない。

[架橋ポリマーの比表面積を増大させる工程]

架橋反応後、架橋ポリマー（例えば、架橋ポリコハク酸イミド等）の比表面積を増大させる処理を行う工程を実施してもよい。比表面積を増大させる工程（以

- 5 下、比表面積増大工程とする）は、架橋ポリマーを、（１）細分化する機能、（２）細粒化する機能、（３）加熱処理する機能、（４）減圧処理する機能のうち、少なくとも１つの機能を有する装置を用いて実施される。

- 10 本発明では、架橋ポリマーは、未架橋ポリマー及び／又は架橋ポリマーの濃度、架橋剤使用量、貧溶媒濃度等の条件により、連続的なゲル状体、膨潤状体、ウドン状体、固体棒状体等、種々の形態とすることができる。

- 15 例えば、ゲル状体の架橋ポリマーが生成する場合、生成するゲル状連続体の形状は、架橋反応部の形状（例えば、管型反応器の管径、横形二軸式混練機のダイス部の形状等）の影響を反映したものになるので、架橋反応部の形状を調節することにより、架橋ポリマーを細分化し、比表面積を増大させることができる。例えば、管型反応器を用いる場合、管径がより小さい程、架橋ポリマーの比表面積が大きくなるので好ましい。ただし、通常、管型反応器での圧力損失が過大とならないように、製造量、多管式反応器の管数等の諸条件を考慮して、管径を決定することが好ましい。また、同様に、ダイス部の形状等を調整することが好ましい。

- 20 さらに、細分化された架橋ポリマーを、裁断装置、ベレタイザー装置等の、機械的に細粒化する機能を有する装置を用いて、粒状～微粒状のゲルとすることもできる。また、解砕造粒装置、圧縮造粒装置、押出し造粒装置等を用いることもできる。架橋ポリマーを細粒化する場合、具体的には、最大粒子直径が、好ましくは $1\mu\text{m}$ ～ $10\text{mm}$ 、より好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $1\text{mm}$ 、特に好ましくは $100\sim700\mu\text{m}$ となるように調整される。機械的に細粒化する機能を有する装置を用いて、用途に応じ、前記範囲から選択される、好ましい最大粒子直径を有する架橋ポリマーを調整する。ここで最大粒子直径は、前記の未架橋ポリマーと同様の方法により評価することができる。また、架橋ポリマーが架橋反応溶媒（液状の未架橋ポリマー、及び／又は、液状の架橋剤を調製する際に使用した溶媒）
- 25

により膨潤している場合には、架橋ポリマーに対する貧溶媒であり、架橋反応溶媒に対する良溶媒である溶媒中に架橋ポリマーを導入することによって、架橋ポリマーを収縮させ、細粒化することもできる。

- この際、攪拌等を行い、剪断力を与えることによって、架橋ポリマーの細粒化を促進することもできる。溶媒中で細粒化を行なう場合には、加熱処理を併用してもよい。加熱処理する温度が低すぎると、架橋ポリマーが細粒化するまでに長時間を要し、大型の装置が必要になる場合がある。逆に加熱処理する温度が高すぎると、架橋ポリマーが変性することがある。特に、細粒化とともに加熱処理を行なう際の温度は、好ましくは30～300℃、より好ましくは60～200℃、特に好ましくは80～150℃である。例えば、架橋ポリコハク酸イミドが、架橋反応溶媒のDMFで膨潤したゲル状物の場合、架橋ポリコハク酸イミドに対する貧溶媒であり、DMFに対する良溶媒である、メタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、水等の溶媒中に導入し、前記温度範囲にて加熱処理を併用し、剪断力を与えることによって細粒化することができる。

- また、架橋反応溶媒を使用した場合には、加熱処理、及び／又は、減圧処理を行うことで、架橋ポリマーに含有される溶媒を蒸発させ、その際に、架橋ポリマーを、蒸発した溶媒で発泡状態とすることにより、効率よく、架橋ポリマーの比表面積を増大させることもできる。

- 加熱処理は、好ましくは30～300℃、より好ましくは60～200℃、特に好ましくは80～150℃において実施される。加熱処理を行なう温度が高すぎると、架橋ポリマーの変性が生じる場合がある。逆に、加熱処理を行なう温度が低すぎると、加熱処理の効果が得られない場合がある。

- また、減圧処理は、好ましくは0.00001～0.1MPa、より好ましくは0.0001～0.07MPa、特に好ましくは0.001～0.05MPaにおいて実施される。減圧処理を行なう圧力が低すぎると、通常、高真空に対応した装置の設計が困難である。逆に、減圧処理を行なう圧力が高すぎると、減圧処理の効果が得られない場合がある。

前記のような方法によって比表面積を増大させた架橋ポリマーは、例えば、架橋ポリコハク酸イミドの場合には、後述の加水分解工程において、加水分解反応

時間を短縮する効果を得ることもできる。

本発明の比表面積増大工程において用いられる装置は、特に限定されるものではない。比表面積増大工程において用いられる装置としては、『改訂六版 化学工学便覧』（編者：社団法人 化学工学会、発行所：丸善株式会社、1999年）の『7 攪拌』（421～454頁）、『6 伝熱・蒸発』（343～420頁）、『5 流動』（283～342頁）、『16 粉粒体操作』（835～894頁）に記載されている装置を包含する。

#### [架橋ポリマーの単離工程]

本発明では、架橋反応後、架橋反応溶媒や塩類（例えば、塩化ナトリウム、リン酸ナトリウム等）を分離することで架橋ポリマーを単離してもよい。ただし、塩類については、必ずしも、架橋溶媒とともに分離されるものとは限定されない。

例えば、架橋ポリコハク酸イミドを製造後、架橋溶媒を分離し、架橋ポリコハク酸イミドを単離してから加水分解操作を行ってもよい。これにより架橋溶媒を分離することなく加水分解操作を実施した場合に比べ、例えば、架橋溶媒の再使用のために必要となる精製操作等の負荷（例えば、蒸留に要するエネルギー、脱塩に要する副原料、等）が、顕著に低減されることがある。また、加水分解操作を経ることによる架橋溶媒の分解を防止できる場合がある。

本発明では、架橋ポリマー中の架橋溶媒残濃度が、一般的には50重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下、特に好ましくは1重量%以下、最も好ましくは0.5重量%以下となるように架橋溶媒の分離を行って、架橋ポリマーを単離するとよい。架橋ポリマー中の残溶媒濃度が高すぎる場合には、架橋ポリマーが付着性を有し、特殊な設備（例えば、移送、貯蔵等に関する設備）を必要とする場合や、架橋溶媒を再使用するための前記負荷が過大となる場合がある。

25 本発明における架橋ポリマーの単離工程は、好ましくは、以下の（1）抽出工程、（2）固液分離工程、（3）乾燥工程、から選択される少なくとも1つ以上の工程からなる。これら工程（1）～（3）のうち、複数の工程を実施する場合には、その順序は限定されない。また、一つの工程を複数回、繰り返しても構わない。また、前記の比表面積増大工程と組み合わせて実施しても構わない。

### (1) 抽出工程

本発明の抽出操作では、架橋ポリマーに対する貧溶媒であり、かつ、架橋反応溶媒に対する良溶媒である、溶媒を用いて実施することが好ましい。例えば、架橋ポリマーが、DMFを使用して製造された架橋ポリコハク酸イミドである場合には、前記のポリコハク酸イミドに対する貧溶媒群のうちいずれか1つ以上の溶媒（例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、等）を選択することが特に好ましい。これらの溶媒は、単独でも、2種以上を混合して用いても構わない。また、溶媒中には、塩類（例えば、塩化ナトリウム、リン酸ナトリウム等）を含有していても構わない。

- 10 抽出操作で用いる装置としては、例えば、攪拌槽、固定床型抽出器、移動床型抽出器、ロトセル抽出機等が挙げられる。また、本発明の抽出操作に用いられる装置及び方法としては、『改訂六版 化学工学便覧』（編者：社団法人 化学工学会、発行所：丸善株式会社、1999年）の『12 抽出・液液反応』（637～688頁）、『7 攪拌』（421～454頁）、『6 伝熱・蒸発』（343～420頁）に記載されている装置及び方法を包含する。

抽出操作は、1段あるいは多段抽出で実施される。多段抽出では抽出溶媒を向流式あるいは並流式で使用するが、抽出溶媒の使用量が抑えられる点で、特に向流式が好ましい。多段抽出操作においては架橋溶媒を含有する抽出溶媒を、少なくとも一部の段において使用しても構わない。

- 20 抽出溶媒の使用量は、抽出操作後の架橋溶媒や前記塩類の残濃度を決定する。抽出溶媒の使用量は、通常、架橋ポリマー1重量部当たり、好ましくは0.1～100重量部、より好ましくは0.3～60重量部、特に好ましくは0.5～40重量部、最も好ましくは1～20重量部である。抽出溶媒を過剰に用いると、抽出液中の架橋溶媒の残濃度が低くなるので、抽出後、架橋溶媒と抽出溶媒を分離する際の効率が悪くなる。一方、抽出溶媒が少な過ぎると、抽出液中の架橋溶媒濃度が増加するので、架橋ポリマーに残存する架橋溶媒の濃度が増大する。抽出溶媒の使用量をより少なくし、効率良く抽出操作を行うには、多段向流型の抽出操作が好ましい。

また、多段抽出を行う場合には、各段の間で、架橋ポリマーと、抽出液とを可

能な限り分離した後、次の段の操作を行うことが好ましい。具体的には、架橋ポリマー 100 重量部当たり含有される抽出液が、一般的には 100 重量部以下、好ましくは 50 重量部以下、より好ましくは 20 重量部以下、特に好ましくは 10 重量部以下、最も好ましくは 5 重量部以下となるまで分離を行う。

- 5 抽出液と架橋ポリマーとの分離は、具体的には、濾過機、遠心分離機、沈降分離装置、浮上分離装置あるいはそれらを組み合わせた工程により実施できる。なお、架橋ポリマーと抽出液を分離した後、さらに、同じ種類あるいは異なる種類の抽出溶媒を用いて、架橋ポリマーに含まれる抽出液の置換洗浄を行ってもよい。置換洗浄操作 1 回当たりに用いる抽出溶媒量は、架橋ポリマー 1 重量部当たり、  
10 好ましくは 0.01～50 重量部、より好ましくは 0.05～10 重量部、特に好ましくは 0.1～5 重量部である。

- 本発明では、抽出操作の温度は、5～300℃が好ましい。この温度が 5℃未満であると、架橋ポリマーの架橋溶媒残濃度が高くなる。一方、300℃を超えると、架橋ポリマーの一部が変性し、分子量が低下し、場合によっては着色し、  
15 ポリマーの品質低下を招く。この温度は、10～200℃が好ましく、15～150℃がより好ましく、20～100℃が特に好ましい。

- 本工程での圧力は特に限定されない。好ましくは、圧力は使用する抽出溶媒の物性で決定される。抽出操作を行う温度が、抽出溶媒の臨界温度より低い場合は、通常、少なくとも一部に液相が存在する圧力とする。例えば、窒素、二酸化炭素、  
20 アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で抽出を行う場合は、そのガスにより、抽出温度での抽出溶媒の飽和蒸気圧以上に加圧するとよい。抽出操作を行う温度が、抽出溶媒の臨界温度より高い場合は、通常、架橋溶媒の少なくとも一部が抽出溶媒に溶解する圧力とする。

- 多段抽出を行う場合には、各段における温度及び／又は圧力を、前記の範囲内で異なる値に設定してもよい。  
25

本発明の抽出操作に要する時間は、一般的には 0.5 秒～12 時間、好ましくは 1 秒～5 時間、より好ましくは 3 秒～3 時間、特に好ましくは 5 秒～2 時間、最も好ましくは 10 秒～60 分である。ここで、抽出時間とは、抽出を行う温度下で、ポリマーと抽出溶媒及び／又は抽出液が接触している時間とする。抽出に



長時間を要すると、大型の装置が必要になり、装置設計が困難である。一方、抽出時間が短すぎると、本工程による、架橋溶媒や前記塩類の分離が十分に実施できない虞がある。

## (2) 固液分離工程

- 5      本発明の固液分離工程における分離操作としては、先に述べた多段抽出の各段の間で行う分離操作と同様な方法が挙げられる。すなわち、具体的には、濾過機、遠心分離機、沈降分離装置、浮上分離装置あるいはそれらを組み合わせた工程により、連続式及び／又は回分式の分離操作を実施できる。

## (3) 乾燥工程

- 10      乾燥工程では、架橋ポリマーに含有される、架橋溶媒、及び／又は、抽出溶媒、を乾燥することにより、実質的に溶媒を含有しない架橋ポリマーを製造することができる。乾燥操作は、真空系、常圧系、加圧系のうち少なくとも1つ以上の圧力条件下において実施することができる。

- 15      具体的には、例えば、熱風移送型乾燥器、材料攪拌型乾燥器（流動層乾燥機等）、材料搬送及び静置型乾燥器、円筒乾燥器、赤外線乾燥器、マイクロ波乾燥器、過熱蒸気乾燥器からなる群より選択される、少なくとも一つの装置を用いて、連続式又は回分式の乾燥操作を行うことができる。

- 20      また、本発明の乾燥工程に用いられる装置及び方法としては、『改訂六版 化学工学便覧』（編者：社団法人 化学工学会、発行所：丸善株式会社、1999年）の『14 調湿・水冷却・乾燥』（735～788頁）、『7 攪拌』（421～454頁）、『6 伝熱・蒸発』（343～420頁）に記載されている装置及び方法を包含する。乾燥操作は、架橋ポリマーの着色や変性を防止するため、通常、系内の酸素濃度が低減された条件下、又は、酸素濃度が0%である条件下で実施することが好ましく、前記の不活性ガス中で実施することが好ましい。
- 25      乾燥操作を行う際の、架橋ポリマーの温度は、5～300℃となるように乾燥操作を行なうことが好ましい。温度が5℃未満であると、通常、架橋ポリマーの乾燥に長時間を要する。一方、300℃を超えると、通常、架橋溶媒、及び／又は、抽出溶媒を含有していることによって、架橋ポリマーの一部が変性し、分子量が低下し、場合によっては着色し、ポリマーの品質低下を招くことがある。こ

の温度は、20～200℃が好ましく、40～150℃がより好ましく、50～120℃が特に好ましい。

乾燥操作は、真空系、常圧系、加圧系の何れでも構わない。乾燥操作の圧力は、好ましくは、0.000001～5MPa、より好ましくは、0.00001～1MPa、において実施される。圧力が低すぎると、通常、高真空に対応した装置の設計が困難である。逆に、圧力が高すぎると、通常、架橋溶媒が十分に分離されない場合がある。本発明の乾燥操作に要する時間は、一般的には1秒～20時間、好ましくは30秒～5時間、より好ましくは1分～3時間、特に好ましくは5分～2時間、である。乾燥に長時間を要すると、通常、大型の装置が必要になり、装置設計が困難である。一方、乾燥時間が短すぎると、通常、本工程による、架橋溶媒及び／又は抽出溶媒の分離が十分に実施できない虞がある。

[架橋ポリコハク酸イミドのイミド環の加水分解]

本発明では、架橋ポリコハク酸イミドに対し、加水分解操作を行なってもよい。この操作により、イミド環構造部分を開環し、アスパラギン酸構造を得ることができる。ここで架橋ポリコハク酸イミドは、前記の通り、溶媒が分離された状態でも、溶媒を含有した状態でも構わない。

加水分解操作は、溶媒中で架橋ポリコハク酸イミドを懸濁させ、塩基性下で行う。pHは、アルカリ水溶液の濃度によって調節し、好ましくはpH7.5～13、より好ましくはpH9～12とする。pHが高すぎると、通常、アミド結合の加水分解が生じ、生成する樹脂の吸水性能、収率が低下する。逆に、pHが低すぎると、通常、加水分解反応が遅くなり、実用的でない。

加水分解操作に使用するアルカリ水溶液は、特に限定されない。具体的には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム等の金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の金属酢酸塩、シュウ酸ナトリウム等の金属塩、アンモニア水等が挙げられる。この中で、安価な、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。

加水分解操作を行う温度は、好ましくは5～100℃、より好ましくは10～60℃である。温度が高すぎると、通常、アミド結合の加水分解が生じ、生成す

る樹脂の吸水性能、収率が低下する。逆に、温度が低すぎると、通常、加水分解反応が遅くなり、実用的ではない。

- 加水分解操作は、少なくとも一部に液相が存在する圧力であれば、常圧系でも、減圧系でも構わない。安定した加水分解操作が実施できればよい。圧力は、通常、
- 5 30 MPa 以下とすることが好ましく、5 MPa 以下とすることが特に好ましい。

- 加水分解操作を行う時間は、反応条件によって変わるが、一般に、好ましくは1分～30時間、より好ましくは5分～15時間、特に好ましくは10分～10時間、最も好ましくは30分～5時間である。反応時間が短すぎると、通常、イミド環の加水分解が十分でないために、吸水性能の低下が生じる。逆に、反応時間
- 10 時間が長すぎると、通常、アミド結合部分の加水分解も進行し、生成する樹脂の吸水性能、収率が低下する。

加水分解操作における溶媒は、水単独、又は、水と貧溶媒及び／又は塩類との混合溶媒である。溶媒使用量は、容積効率を高めるために、生成する吸水性樹脂の0.5～50重量倍が好ましく、特に1～10重量倍が好ましい。

- 15 使用する貧溶媒は、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケ
- 20 トン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が挙げられる。この中で、吸水性樹脂として乾燥する際に、特に乾燥が容易であり、かつ乾燥後に組成物内に溶剤が残留しにくい点で、メタノール、エタノール、
- 25 アル、プロパノール、イソプロパノール、アセトンが好ましい。

また、使用する塩類は、特に限定されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、炭酸、有機スルホン酸、有機カルボン酸等の、金属塩もしくは有機塩基塩、酸化物等が挙げられる。金属塩の金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、カルシウム等が挙げられる。なお、塩類は、加水分解操作の過程で、

系内の酸性成分が中和されて生成したものであっても構わない。

溶媒中の塩類を考慮せずに、水、貧溶媒の2成分のみで評価した場合の水濃度は、好ましくは5～100重量%、より好ましくは20～80重量%、特に好ましくは40～60重量%とする。水濃度が低すぎると、通常、加水分解の進行が遅くなることや、場合によっては、系内でポリマーの凝集が生じ、攪拌困難となることがある。逆に、水濃度が高すぎると、通常、系内がゲル状となって攪拌が困難になる。

水と塩類、又は、水、貧溶媒及び塩類からなる溶媒中における塩類濃度は、20重量%以下が好ましく、10重量%以下がより好ましい。通常、塩類の濃度が低すぎる場合は効果が小さく、濃度が高すぎる場合は、塩類が製品中に残存する

#### [架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の後処理]

架橋ポリコハク酸イミドのイミド環をアルカリ加水分解反応させた結果生成する架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の後処理については、特に限定されない。例えば、中和処理、塩交換処理、乾燥、精製、造粒、表面架橋処理等を、必要に応じて行えばよい。以下、特に中和処理及び乾燥について説明する。

#### (1) 架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の中和処理

架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の中和処理は、必要に応じて行えばよい。中和処理は、加水分解反応後の架橋ポリアスパラギン酸系樹脂を含む反応液が、所望のpH（例えば、pH7）となるように、酸や塩基等を添加して、実施される。この中和処理により、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の分子内に存在するカルボキシル基が塩となっている割合（中和度）を調整することができる。この中和度は、特に限定されないが、一般的には架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の分子内の、全アスパラギン酸残基の総数を基準として、塩を形成するカルボキシル基の割合は、通常、0～95mol%が好ましく、30～80mol%がより好ましい。

中和処理の方法は特に限定されないが、加水分解反応後に、酸、及び／又は、塩基を添加してpHを調整する方法が一般的である。使用する酸の具体例としては、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、炭酸、リン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、安息香酸、メタンスルホン酸、ト

リフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンホスホン酸等が挙げられる。また、使用する塩基の具体例としては、前記のアルカリ水溶液が挙げられる。

## (2) 架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の乾燥

- 5 吸水性樹脂の乾燥方法は特に制限されない。乾燥は、常圧下又は減圧下において、回分式又は連続式操作で行う。具体的には、材料静置型乾燥器、材料移送型乾燥器、材料攪拌型乾燥器、熱風移送型乾燥器、円筒乾燥器、赤外線乾燥器、高周波乾燥器からなる群より選択される、少なくとも一つの装置を用いて乾燥操作を行う。また、本発明の乾燥操作に用いられる装置及び方法としては、『改訂六
- 10 版 化学工学便覧』（編者：社団法人 化学工学会、発行所：丸善株式会社、1999年）の『14 調湿・水冷却・乾燥』（735～788頁）、『7 攪拌』（421～454頁）、『6 伝熱・蒸発』（343～420頁）に記載されている装置及び方法を包含する。乾燥操作における材料温度は、一般的に、200～200℃が好ましく、50～120℃がより好ましい。温度が高すぎると、
- 15 通常、架橋度の低下が生じ、吸水性能が低下する。逆に、温度が低すぎると、乾燥に時間がかかり、大型の装置が必要になる。

- 乾燥操作後の吸水性樹脂中に含有される溶媒（水を含む）量は、用途によって適宜調整される。吸水性樹脂100重量部当たり、一般的には50重量部以下、好ましくは20重量部以下、より好ましくは10重量部以下、特に好ましくは、
- 20 7重量部以下、最も好ましくは5重量部以下とする。

乾燥後の吸水性樹脂に対して、場合により、さらに、造粒処理、表面架橋処理等を施してもよい。

### 〔架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の形状〕

- 吸水性樹脂の形状は、不定形破碎状、球状、粒状、顆粒状、造粒状、リン片状、塊状、パール状、微粉末状、繊維状、棒状、フィルム状、シート状等、用途によって好ましい形状を選択して使用できる。また、繊維状基材や多孔質状や発泡体あるいは造粒物であってもよい。
- 25

これらの吸水性樹脂の粒子サイズ（平均粒子直径）は、特に限定されないが、用途によって調整することも好ましい。例えば、紙オムツ用の場合は、高い吸水

速度とゲル・ブロッキングが起こらないことが望まれるので、通常、平均粒子径 50～1000  $\mu\text{m}$  が好ましく、100～600  $\mu\text{m}$  がより好ましい。また、止水材等、他の樹脂への練り混み等に用いる場合は、通常、1～10  $\mu\text{m}$  が好ましく、農園芸用の保水材等に用いる場合には、土中への混合性を考慮すると、通常、

5 100  $\mu\text{m}$ ～5 mm が好ましい。

[架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の使用の形態]

架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の使用の形態は、特に限定されるものではなく、単独でも、他の素材と組み合わせて使用してもよい。

例えば、他の樹脂と組合せて用いる場合、熱可塑性樹脂に混練りして射出成形等にて成形する方法、構成樹脂のモノマーと酸性ポリアミノ酸系樹脂及び必要により開始剤を混合後、光もしくは熱等で重合する方法、樹脂と架橋ポリアスパラギン酸系樹脂を溶剤に分散させ、キャストし、溶剤を除去する方法、プレポリマーと架橋ポリアスパラギン酸系樹脂を混合後、架橋する方法、樹脂と架橋ポリアスパラギン酸系樹脂を混合後、架橋する方法等がある。

15 架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の成型品としては、特に限定されるものではなく、固形物、シート、フィルム、繊維、不織布、発泡体、ゴム等として使用できる。また、その成型方法も特に限定されるものではない。

一方、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂は、単独でも、他の素材との組み合わせによる複合体でも構わない。複合体の構造は特に限定されないが、例えば、パルプ層、不織布等にはさみ、サンドイッチ構造にする方法、樹脂シート、フィルムを支持体として多層構造とする方法、樹脂シートにキャストし、二層構造とする方法等がある。例えば、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂をシート状に成形加工すれば、吸水性シート（吸水性フィルムも包含する）が得られる。

25 また、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂は、必要により、1種以上の他の吸水性樹脂と混合して用いても良い。また、必要により、食塩、コロイダルシリカ、ホワイトカーボン、超微粒子状シリカ、酸化チタン粉末等の無機化合物、キレート剤等の有機化合物を添加しても構わない。さらに酸化剤、酸化防止剤、還元剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、殺菌剤、防カビ剤、肥料、香料、消臭剤、顔料等を混合しても構わない。

架橋ポリアスパラギン酸系樹脂は、ゲル状でも固形物としても使用できる。例えば、農園芸用保水材、切り花延命剤、ゲル芳香剤、ゲル消臭剤等に使用する場合はゲルとして用い、紙おむつ用吸収体等は固形状として用いる。

[架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の用途]

- 5 架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の用途は特に限定されないが、従来の吸水性樹脂が使用できる用途のいずれにも使用できる。

- 例えば、生理用品、紙おむつ、母乳パット、使い捨て雑巾等の衛生用品、創傷保護用ドレッシング材、医療用アンダーパット、パップ剤等の医療用品、ペット用シート、携帯用トイレ、ゲル芳香剤、ゲル消臭剤、吸汗性繊維、使い捨てカイロ等の生活用品、シャンプー、セット用ジェル剤、保湿剤等のトイレタリー用品、農・園芸用の保水材、切り花の延命剤、フローラルフォーム（切り花の固定化材）、育苗用苗床、水耕栽培植生シート、種子テープ、流体播種用媒体、結露防止用農業用シート等の農・園芸用品、食品用トレー用鮮度保持材、ドリップ吸収性シート等の食品包装材、保冷材、生鮮野菜運搬用吸水性シート等の運搬用資材、
- 10
- 15 結露防止用建築材料、土木・建築用のシーリング材、シールド工法の逸泥防止剤、コンクリート混和剤、ガスケット・パッキング等の土木建築資材、電子機器、光ファイバー等のシール材、通信ケーブル用止水材、インクジェット用記録紙等の電気機器関連資材、汚泥の凝固剤、ガソリン、油類の脱水、水分除去剤等の水処理剤、捺染用のり、水膨潤性玩具、人工雪、徐放性肥料、徐放性農薬、徐放性
- 20 薬剤、湿度調整材、帯電防止剤等が挙げられる。

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。また、実施例における物性の評価は、以下の方法により実施した。

- 25 [架橋ポリマー中のDMF濃度の評価]

架橋ポリマー中のDMFの重量濃度は、下記装置を含んで構成される熱分解GC装置を用いて評価した。分析は、架橋ポリマーを、下記熱分解装置にて300℃に急速昇温することにより、含有される溶媒を揮発させ、熱分解装置に接続されたGCを用いてDMFを分離し定量することにより行なった。架橋ポリマー

中のDMF濃度は、溶媒を含んだ架橋ポリマー重量を基準とした値である。

熱分解装置： PYR-2A（島津製作所）

GCカラム： Chromosorb 103（島津製作所）

〔吸水量の評価〕

- 5 吸水量は、以下のティーバッグ法にて測定した。ティーバッグ法による吸水量の測定は、生理食塩水、及び蒸留水を対象として行った。

- 乾燥した吸水性樹脂0.02gを、不織布製のティーバッグ（80mm×50mm）に入れ、過剰の対応する溶液中（生理食塩水、又は蒸留水）に浸して該樹脂を40分膨潤させた後、ティーバッグを引き上げて10秒間水切りを行い、さらに24枚重ねのティッシュペーパー上で10秒間水切りを行った後、膨潤した樹脂を含むティーバッグの重量を測定した。その重量から、同様な操作をティーバッグのみで行った場合のブランク重量と、乾燥時の吸水性樹脂の重量を、減じた値を、吸水性樹脂の重量で除した値、即ち、吸水性樹脂の単位重量当たり吸水重量（g/g-吸水性樹脂）を評価した。なお、生理食塩水は、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液である。
- 10
- 15

〔実施例1〕

- ポリコハク酸イミド（重量平均分子量9.6万）を、ジメチルホルムアミド（DMF）に溶解し、ポリマー濃度20重量%の均一溶液A（ポリマー溶液）を得た。一方、18重量%水酸化ナトリウム水溶液17.5kgに、冷却を行いながら、リジン・1塩酸塩12.0kgを加え、均一溶液B（架橋剤溶液）を調製した。
- 20

- 架橋反応装置は、高圧用ポンプAに接続された注入流路（ラインA）と、高圧用ポンプBに接続された注入流路（ラインB）が合流する構造とし、合流混合部位（M）は、スタティックミキサー（内径3.4mm、17エレメント）からなる混合部、及び、フッ素樹脂（PTFE）製の多管式管型反応器（内径10mm）からなる架橋反応部で構成し、送出流路（ラインC）から連続的に架橋反応生成物である架橋ポリマーを送出回収する構成にした。
- 25

高圧用ポンプAを用いて、溶液A（ポリマー溶液）を流量28kg/時間で注入流路（ラインA）に供給し、高圧用ポンプBを用いて、溶液B（架橋剤溶液）



を流量 3.9 kg/時間で注入流路（ラインB）に供給した。

- 前記流量における、架橋反応装置（内温 45℃）での滞留時間は8分であり、送出流路（ラインC）からは、連続的に、ウドン状のゲル（直径約 10 mm）が流出した。送出流路（ラインC）出口に付属した裁断装置によって、ウドン状のゲルは裁断され、連続的に細粒状ゲルが製造された。90分間運転後、5分間サンプリングを行った。さらに、このサンプリングした細粒状ゲル（溶媒を含有した架橋ポリコハク酸イミド）2.7 kgを、溶媒（水 50重量%、メタノール 50重量%）中でスラリー化した。次いで、攪拌下、15重量%水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、pH 11~12に調整しながら、加水分解を行った。この加水分解の途中、粘度が増加してきたので、適宜、メタノールを追加しながら操作を行った。12時間経過後、7%塩酸水溶液で、pH 7まで中和処理を行った。

- 次いで、系内にメタノールを加え、架橋ポリアスパラギン酸塩を沈殿させた。溶媒をデカンテーションして除き、水-メタノール混合溶媒で再度膨潤させ、スラリー化させた。この操作を3回繰り返した後、無水メタノール中で再沈を行い、細粒状固体の架橋ポリアスパラギン酸塩を回収した。

回収した固体を、60℃に設定した窒素気流乾燥器で24時間、乾燥させ、架橋ポリアスパラギン酸塩 635 gを得た。次いで、乾式粉碎機を用いて粉碎し、乾式分級を行って粒径範囲 100~500 μmの粉体を回収した。この粉体について、吸水量の評価を行ったところ、以下の結果が得られた。

- 20 吸水量： 蒸留水に対し、 540 [g/g-吸水性樹脂]  
生理食塩水に対し、 60 [g/g-吸水性樹脂]

#### [実施例 2]

重量平均分子量 11.0万を有するポリコハク酸イミドを用いた他は、実施例 1と同様の操作を繰り返し、サンプリングを行った。

- 25 サンプリングした細粒状ゲル（溶媒を含有した架橋ポリコハク酸イミド、最大粒子直径 5 mm未満）のうち、800 gをフラスコに仕込んだ。次に、抽出溶媒としてメタノール 300 gを仕込み、60℃、0.1 MPaの条件下で、細粒状ゲルとともに攪拌し、抽出操作を行なった。抽出操作を開始後、細粒状ゲルは、収縮して固体状となり、さらに、より小さな粒子へと徐々に解砕された。前記の

条件下で、2時間攪拌後、冷却し、濾過を行なって、抽出液と架橋ポリマーを分離した。濾過の際、メタノール50gを用いて、濾塊の洗浄を行なった。

架橋ポリマーについて、抽出溶媒のメタノール量を210gに変更し、同様の操作をさらに3回繰り返した後、40℃にて真空乾燥を行い、乾燥した架橋ポリマー175gを得た。

この架橋ポリマーについて、熱分解GC分析を実施した。架橋ポリマー中のDMF濃度は、1.5重量%であった。

また、この架橋ポリマーについて、加水分解時間を4時間に変更した以外は、実施例1と同様の加水分解操作を繰り返し、架橋ポリアスパラギン酸塩196gを得た。次いで、乾式粉碎機を用いて粉碎後、乾式分級を行って粒径範囲100～500μmの粉体を回収した。この粉体について、吸水量の評価を行ったところ、以下の結果が得られた。

吸水量： 蒸留水に対し、 590 [g/g-吸水性樹脂]

生理食塩水に対し、 66 [g/g-吸水性樹脂]

### [実施例3]

重量平均分子量11.0万を有するポリコハク酸イミドを用いた他は、実施例1と同様の操作を繰り返し、サンプリングを行った。

サンプリングした細粒状ゲル（溶媒を含有した架橋ポリコハク酸イミド、最大粒子直径5mm未満）のうち、800gをフラスコに仕込んだ。次に、抽出溶媒としてメタノール300gを仕込み、60℃、0.1MPaの条件下で、細粒状ゲルとともに攪拌し、抽出操作を行なった。抽出操作を開始後、細粒状ゲルは、収縮して固体状となり、さらに、より小さな粒子へと徐々に解砕された。前記の条件下で、2時間攪拌後、冷却し、濾過を行なって、抽出液と架橋ポリマーを分離した。濾過の際、メタノール50gを用いて、濾塊の洗浄を行なった。

この架橋ポリマーをフラスコに仕込み、攪拌下、40℃にて真空乾燥を行い、乾燥した架橋ポリマーを得た。次に、100℃まで昇温し、1mmHg（0.0013MPa）下、3h真空乾燥を行なった。

この架橋ポリマーについて、熱分解GC分析を実施した。架橋ポリマー中のDMF濃度は、3.6重量%であった。

また、この架橋ポリマーについて、実施例1と同様の加水分解操作を繰り返し、架橋ポリアスパラギン酸塩198gを得た。次いで、乾式粉碎機を用いて粉碎後、乾式分級を行って粒径範囲100～500 $\mu$ mの粉体を回収した。この粉体について吸水量の評価を行ったところ、以下の結果が得られた。

- 5           吸水量： 蒸留水に対し、     510 [g/g-吸水性樹脂]  
              生理食塩水に対し、   52 [g/g-吸水性樹脂]

#### 【実施例4】

- 架橋剤としてのヘキサンジアミンを、ジメチルホルムアミド（DMF）に溶解し、ヘキサンジアミン濃度20重量%の架橋剤溶液Bを調製した。一方、ポリコ  
10   ハク酸イミド（重量平均分子量11.0万）を、横形混練装置を用いてDMFに溶解し、ポリマー濃度35重量%の均一溶液A（ポリマー溶液）とした。

本実施例では、注入流路（ラインA）、注入流路（ラインB）、合流混合部位（M）、送出流路（ラインC）を備えた装置として、横形二軸式混練反応装置（D=40mm、L/D=33）を用いた。

- 15   溶液A（ポリマー溶液）を、14kg/時間で横形二軸式混練反応装置に連続供給し、0.60kg/時間で連続供給した架橋剤溶液Bと連続的に混合し、50℃下、連続式架橋反応を実施した（反応装置における滞留時間：約4分）。横形二軸式混練反応装置出口のダイス部には、直径約4mmを有する5つの排出口が設けてあり、この排出口から連続的に粘性のある棒状ゲルとしての架橋ポリ  
20   マーが排出された。

- この定常運転下で、サンプリングを行った。サンプリングした架橋ポリマー（溶媒を含有した架橋ポリコハク酸イミド）のうち、500gをフラスコに仕込んだ。次に、抽出溶媒としてメタノール300gを仕込み、60℃、0.1MPaの条件下で、攪拌し、抽出操作を行なった。抽出操作を開始後、架橋ポリマー  
25   は収縮して固体状となり、さらに、より小さな粒子へと徐々に解砕された。前記の条件下で、2時間攪拌後、冷却し、濾過を行なって、抽出液と架橋ポリマーを分離した。濾過の際、メタノール50gを用いて、濾塊の洗浄を行なった。

架橋ポリマーについて、抽出溶媒のメタノール量を250gに変更し、同様の操作をさらに3回繰り返した後、40℃にて真空乾燥を行い、乾燥した架橋ポリ

マー 208 g を得た。

この架橋ポリマーについて、熱分解GC分析を実施した。架橋ポリマー中のDMF濃度は、1重量%であった。

- 5 この架橋ポリマーについて、加水分解時間を8時間に変更した以外は、実施例1と同様の加水分解操作を繰り返し、架橋ポリアスパラギン酸塩 266 g を得た。次いで、乾式粉碎機を用いて粉碎後、乾式分級を行って粒径範囲 100 ~ 500  $\mu\text{m}$  の粉体を回収した。この粉体について、吸水量の評価を行ったところ、以下の結果が得られた。

- 10 吸水量： 蒸留水に対し、 690 [g/g-吸水性樹脂]  
生理食塩水に対し、 71 [g/g-吸水性樹脂]

#### [比較例1]

- 15 ポリコハク酸イミド（重量平均分子量9.6万）10 g を、ジメチルホルムアミド（DMF）40 g に溶解し、ポリマー濃度20重量%の均一溶液A（ポリマー溶液）を得た。一方、蒸留水3.4 g、25%水酸化ナトリウム水溶液0.74 g に、リジン・1塩酸塩2.8 g を加え、均一溶液B（架橋剤溶液）を調製した。

溶液A（ポリマー溶液）をガラス製反応容器（200 ml）に入れ、500 rpm で攪拌した。10分後、溶液B（架橋剤溶液）を、30秒かけて、反応容器内に滴下し、溶液Aと混合した。

- 20 反応容器内の反応液は、経時的に粘性が増大した。そして、溶液Bを滴下し始めてから、約2分後、攪拌翼に生成したゲルが巻きつき、それ以上の操作はできなかった。また、攪拌翼及び反応容器内にはゲルが固着し、取り除くのが極めて困難であった。

#### [実施例1~4と比較例1の比較・考察]

- 25 比較例1では、架橋反応の際に塊状のゲル化を生じ、生産性が極めて低かった。対照的に、実施例1~4では、高い吸水量を発現する架橋ポリアスパラギン酸を、連続的に、高い生産性で、製造することができた。

また、実施例2及び実施例4では、メタノールを抽剤に用いた抽出操作により、架橋溶媒であるDMFの残濃度が顕著に低減された架橋ポリマーを得た。さらに

この架橋ポリマーについては、加水分解操作を実施例1よりもさらに短時間で実施できることが確認された。また、実施例2では、さらに、メタノールを抽剤に用いた抽出操作と乾燥操作を組み合わせることにより、架橋溶媒であるDMFの残濃度が顕著に低減された架橋ポリマーを得た。

- 5      このように、本発明によれば、高い生産性で、高い吸水量を発現する架橋ポリマーを連続的に製造することができる。

## 請求の範囲

1. 未架橋ポリマーと架橋剤を混合して架橋反応を行う架橋ポリマーの製造方法であって、一方の注入流路（ラインA）から注入した液状の未架橋ポリマーと、他方の注入流路（ラインB）から注入した液状の架橋剤とを、合流混合部位（M）において連続的に混合し、連続的に架橋反応せしめ、送出流路（ラインC）から連続的に架橋反応生成物である架橋ポリマーを送出回収する工程を含むことを特徴とする架橋ポリマーの連続式製造方法。
- 5 2. 未架橋ポリマーが、親水性ポリマーである請求項1記載の架橋ポリマーの連続式製造方法。
- 10 3. 親水性ポリマーが、水溶性ポリマーである請求項2記載の架橋ポリマーの連続式製造方法。
4. 未架橋ポリマーが、吸水性ポリマー、及び/又は、吸水性ポリマー前駆体である請求項1記載の架橋ポリマーの連続式製造方法。
- 15 5. 未架橋ポリマーが、未架橋ポリアミノ酸誘導体である請求項1記載の架橋ポリマーの連続式製造方法。
6. 未架橋ポリアミノ酸誘導体が、未架橋ポリコハク酸イミドである請求項5記載の架橋ポリマーの連続式製造方法。
7. 架橋ポリマーが、親水性架橋ポリマーである請求項1記載の架橋ポリマーの連続式製造方法。
- 20 8. 親水性架橋ポリマーが、水不溶性ポリマーである請求項7記載の架橋ポリマーの連続式製造方法。
9. 親水性架橋ポリマーが、吸水性ポリマー、及び/又は、吸水性ポリマー前駆体である請求項7記載の架橋ポリマーの連続式製造方法。
- 25 10. 吸水性ポリマー前駆体が、架橋ポリコハク酸イミドであり、吸水性ポリマーが、架橋ポリアスパラギン酸である請求項9の架橋ポリマーの連続式製造方法。
11. 架橋ポリマーが、架橋ポリアミノ酸誘導体である請求項1記載の架橋ポリマーの連続式製造方法。

12. 架橋ポリアミノ酸誘導体が、架橋ポリコハク酸イミド、及び／又は、架橋ポリアスパラギン酸である請求項11記載の架橋ポリマーの連続式製造方法。

13. 架橋剤が、ポリアミンを含むものである請求項1記載の架橋ポリマーの連続式製造方法。

5 14. ポリアミンが、リジンである請求項13記載の架橋ポリマーの連続式製造方法。

15 15. 合流混合部位(M)が、混合部と架橋反応部とを含んで構成され、前記混合部が、液状の未架橋ポリマーと液状の架橋剤とを、連続的に混合する部分であり、前記架橋反応部が、液状の未架橋ポリマーと液状の架橋剤とを連続的に架橋反応せしめる部分である請求項1記載の架橋ポリマーの連続式製造方法。

16. 請求項1記載の方法により製造された架橋ポリマー。

15 17. 液状の未架橋ポリマーを注入する注入流路(ラインA)、液状の架橋剤を注入する注入流路(ラインB)、合流混合部位(M)、及び、架橋ポリマーを送出する流路(ラインC)とを含んで構成され、かつ、前記合流混合部位(M)は、注入流路(ラインA)から注入した液状の未架橋ポリマーと、注入流路(ラインB)から注入した液状の架橋剤とを連続的に混合して、連続的に架橋反応を行なう機能を有し、送出流路(ラインC)は、架橋反応生成物である架橋ポリマーを連続的に送出回収する機能を有するものである架橋ポリマー連続製造装置。

20 18. 請求項1記載の方法により架橋ポリコハク酸イミドを製造する工程1と、該架橋ポリコハク酸イミド分子中のイミド環の少なくとも一部を加水分解反応することにより、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂を製造する連続式及び／又は回分式の工程2とを有する架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の製造方法。

25 19. 工程1と工程2の間に、工程1で製造した架橋ポリコハク酸イミドを単離する連続式及び／又は回分式の工程1'を更に有する請求項18記載の架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の製造方法。

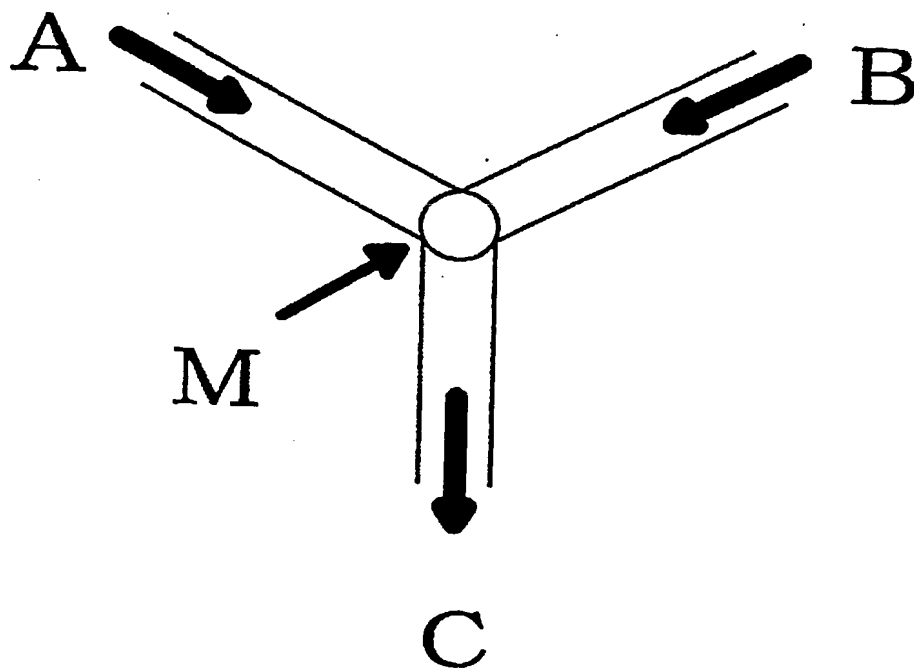
20. 加水分解反応が、pH7.5～pH14.0において行なわれる請求項18記載の架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の製造方法。

21. 請求項18記載の方法により製造された架橋ポリアスパラギン酸系

樹脂。



FIG. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07330

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08J3/24, C08G73/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08J3/00-28, C08G73/10, C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP, 11-158273, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99), Claims (Family: none)	1-21
X	JP, 6-262621, A (General Electric Company), 20 September, 1994 (20.09.94), Claims	1, 15, 17
Y	& EP, 602875, A & US, 5354833, A	2-4, 7-9
X	JP, 2-18007, A (Fujikura Ltd.), 22 January, 1990 (22.01.90), Claims (Family: none)	1, 15, 17
Y		2-4, 7-9
X	JP, 48-102144, A (Asahi Dau K.K.), 22 December, 1973 (22.12.73), Claims (Family: none)	1, 15, 17
Y		2-4, 7-9
Y	JP, 6-65313, A (Toyota Motor Corporation), 08 March, 1994 (08.03.94), Claims; Par. No. [0007]; Fig. 1 (Family: none) EP, 577313, A (Toyota Jidousha KK),	2-4, 7-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
02 February, 2000 (02.02.00)

Date of mailing of the international search report  
15 February, 2000 (15.02.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/07330

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08J3/24, C08G73/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08J3/00-28, C08G73/10, C08L1/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP, 11-158273, A (三井化学株式会社) 15. 6月. 1999 (15. 06. 99) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-21
X Y	JP, 6-262621, A (ゼネラル・エレクトリック・カンパ ニイ) 20. 9月. 1994 (20. 09. 94) 特許請求の範囲&EP, 602875, A&US, 535483 3, A	1, 15, 17 2-4, 7-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 02. 00

国際調査報告の発送日

15.02.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J 9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 2-18007, A (藤倉電気株式会社) 22. 1月. 1990 (22. 01. 90) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 15, 17 2-4, 7-9
X Y	JP, 48-102144, A (旭ダウ株式会社) 22. 12月. 1973 (22. 12. 73) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 15, 17 2-4, 7-9
Y	JP, 6-65313, A (トヨタ自動車株式会社) 08. 3月. 1994 (08. 03. 94) 特許請求の範囲、【0007】、及び、第1図 (ファミリーなし)	2-4, 7-9
A	EP, 577313, A (Toyota Jidousha KK) 05. 1月. 1994 (05. 01. 94) 特許請求の範囲&US, 5486573, A&DE, 69317701, T2	1-21